

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月24日

出願番号  
Application Number: 特願2003-364295  
[ST. 10/C]: [JP 2003-364295]

出願人  
Applicant(s): 有限会社 ワイエイチエス

REC'D 16 DEC 2004

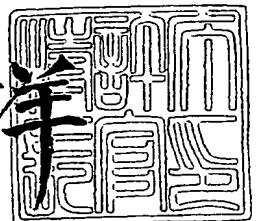
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0434  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A01N 43/40  
C01F 7/00

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府堺市槇塚台 2 丁目 3 7 番 3 号  
【氏名】 日高 靖浩

【特許出願人】  
【識別番号】 502220115  
【氏名又は名称】 有限会社 ワイエチエス  
【代表者】 日高 靖浩

【代理人】  
【識別番号】 100071973  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 谷 良隆

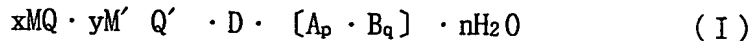
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 060956  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式 (I)



(式中Mは2価金属、M' は3価金属、Qは1個の酸素または2個の水酸基、Q' は3/2個の酸素または3個の水酸基、x、y、p、qおよびnはそれぞれ  $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する0または正数(ただしxとyは同時に0ではない。)を表し、Dは  $x \neq 0$  のとき  $M(Py)_{2-p-2q}$  を、 $x = 0$  のとき  $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$  を、Pyは2-ピリジルチオ-N-オキサイド基を、AはPy以外の1価アニオン又は不存在を、Bは2価アニオン又は不存在を表す。)で示されるピリチオン複合体。

## 【請求項 2】

一般式 (I) において、MがZnまたはCuから選ばれた少なくとも1種の2価金属、M' がAlおよびFeから選ばれた少なくとも1種の3価の金属、AがCl、NO<sub>3</sub> から選ばれた少なくとも1種の1価アニオンまたは不存在を、BがCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub> から選ばれた少なくとも1種の2価アニオンまたは不存在を、x、y、p、q、n、Q、Q' 及びDは前記と同義である請求項1のピリチオン複合体。

## 【請求項 3】

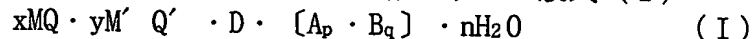
一般式 (I) において、Mが亜鉛、Qが1個の酸素または2個の水酸基、Dが亜鉛ピリチオン、 $y = 0$  であり、x、p、q、n、A及びBは前記と同義である請求項1のピリチオン複合体。

## 【請求項 4】

一般式 (I) において、Mが亜鉛、Qが1個の酸素、Dが亜鉛ピリチオン、 $y = 0$ 、 $p + 2q = 0$ 、A及びBは不存在であり、x、nは前記と同義である請求項1のピリチオン複合体。

## 【請求項 5】

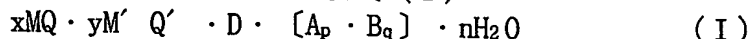
アルカリピリチオン水溶液に対してそれぞれ当モル以上の水酸化アルカリ水溶液及び2価または3価金属の可溶性塩の水溶液を加えて反応させ、必要によりpHを7~11に調整して熱成し、析出物を採取することを特徴とする一般式 (I)



(式中Mは2価金属、M' は3価金属、Qは1個の酸素または2個の水酸基、Q' は3/2個の酸素または3個の水酸基、x、y、p、qおよびnはそれぞれ  $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する0または正数(ただしxとyは同時に0ではない。)を表し、Dは  $x \neq 0$  のとき  $M(Py)_{2-p-2q}$  を、 $x = 0$  のとき  $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$  を、Pyは2-ピリジルチオ-N-オキサイド基を、AはPy以外の1価アニオン又は不存在を、Bは2価アニオン又は不存在を表す。)で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$  かつ  $y = 0$  であるときのピリチオン複合体の製造方法。

## 【請求項 6】

アルカリピリチオン水溶液に対してそれぞれ当モル以上の水酸化アルカリ水溶液及び2価または3価金属の可溶性塩の水溶液を加えた後、pHを8~10に調整して反応させ、析出物を採取することを特徴とする一般式 (I)

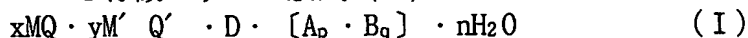


(式中Mは2価金属、M' は3価金属、Qは1個の酸素または2個の水酸基、Q' は3/2個の酸素または3個の水酸基、x、y、p、qおよびnはそれぞれ  $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する0または正数(ただしxとyは同時に0ではない。)を表し、Dは  $x \neq 0$  のとき  $M(Py)_{2-p-2q}$  を、 $x = 0$  のとき  $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$  を、Pyは2-ピリジルチオ-N-オキサイド基を、AはPy以外の1価アニオン又は不存在を、Bは2価アニオン又は不存在を表す。)で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$  かつ  $y = 0$  であるときのピリチオン複合体の製造方法。

## 【請求項 7】

2価金属の水溶性塩、3価金属の水溶性塩、及びアルカリピリチオン、必要によりピリチオン以外の1価アニオンおよび/または2価アニオンのアルカリ金属塩の水溶液を混合し

、水酸化アルカリを加えてpHを7～11に調整するか、2価金属の水溶性塩及び3価金属の水溶性塩の混合液にアルカリピリチオン、水酸化アルカリ、必要によりピリチオン以外の1価アニオンおよび／または2価アニオンのアルカリ金属塩の混合水溶液を加えてpHを7～11に調整するか、またはアルカリピリチオン、必要により、ピリチオン以外の1価アニオンおよび／または2価アニオンのアルカリ金属塩と水酸化アルカリの混合水溶液に2価金属の水溶性塩、3価金属の水溶性塩を加えてpH7～11に調整し、得られた析出物を採取することを特徴とする一般式 (I)



(式中Mは2価金属、M' は3価金属、Qは1個の酸素または2個の水酸基、Q' は3/2個の酸素または3個の水酸基、x、y、p、qおよびnはそれぞれ  $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する0または正数 (ただしxとyは同時に0ではない。) を表し、Dは  $x \neq 0$  のとき  $M(Py)_{2-p-2q}$  を、 $x = 0$  のとき  $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$  を、Pyは2-ピリジルチオン-N-オキサイド基を、AはPy以外の1価アニオン又は不存在を、Bは2価アニオン又は不存在を表す。) で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$  かつ  $y \neq 0$  であるときのピリチオン複合体の製造方法。

#### 【請求項8】

一般式 (I) において、MがZnまたはCuから選ばれた少なくとも1種の2価金属、M' がAlおよびFeから選ばれた少なくとも1種の3価の金属、AがCl、NO<sub>3</sub> から選ばれた少なくとも1種の1価アニオンまたは不存在、BがCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub> から選ばれた少なくとも1種の2価アニオンまたは不存在を、x、y、p、q、n、Q、Q' 及びDは前記と同義である請求項5～7のいずれかに記載のピリチオン複合体の製造方法。

#### 【請求項9】

一般式 (I) において、Mが亜鉛、Qが1個の酸素または2個の水酸基、Dが亜鉛ピリチオン、 $y = 0$  であり、x、p、q、n、A及びBは前記と同義である請求項5～7のいずれかに記載のピリチオン複合体の製造方法。

#### 【請求項10】

一般式 (I) において、Mが亜鉛、Qが1個の酸素、Dが亜鉛ピリチオン、 $y = 0$ 、 $p + 2q = 0$ 、A及びBは不存在であり、x、nは前記と同義である請求項5～7のいずれかに記載のピリチオン複合体の製造方法。

#### 【請求項11】

請求項1～4のいずれかに記載のピリチオン複合体の1種または2種以上を有効成分として含有するふけ防止剤。

#### 【請求項12】

請求項1～4のいずれかに記載のピリチオン複合体の1種または2種以上を有効成分として含有する水中防汚剤。

#### 【請求項13】

バインダーならびに請求項1～4のいずれかに記載のピリチオン複合体の1種または2種以上、無機銅化合物または無機亜鉛化合物を有効成分として含有する水中防汚剤。

#### 【請求項14】

バインダーがアクリル樹脂であり、無機銅化合物が亜酸化銅、ロダン銅から選ばれた少なくとも1種であり、無機亜鉛化合物が酸化亜鉛である請求項13の水中防汚剤。

#### 【請求項15】

請求項1～4のいずれかに記載のピリチオン複合体の1種または2種以上を有効成分として含有する工業用防菌防黴剤。

#### 【請求項16】

請求項1～4のいずれかに記載のピリチオン複合体の1種または2種以上を有効成分として含有する外皮用抗菌剤。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】新規ピリチオン複合体、その製造方法およびその用途

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、無機金属化合物とピリチオン金属塩からなる新規な無機・有機化合物の複合体(分子化合物)、その製造法およびその用途に関する。さらに詳しくは、本発明は、亜鉛、銅、アルミニウム等の金属の化合物にピリチオンの亜鉛、銅、アルミニウム等の金属塩を高含有率で複合化させた複合体、その製造法およびその用途に関する。

本発明の複合体は、ピリチオン金属塩、即ち、従来シャンプー、ヘアリンス等のヘアケア製品に配合されているふけ防止剤の亜鉛ピリチオン、船底塗料、魚網防汚剤等に配合されている水中防汚剤の亜鉛または銅ピリチオン、プラスチック製品、金属加工液、工業用水、エマルジョンまたは水懸濁液製品等に添加されている工業用防菌防黴剤の亜鉛またはナトリウムピリチオン、手足等の衛生のための製品に配合される外皮用抗菌剤の亜鉛ピリチオンの欠点を改良した新規なピリチオン複合体である。

## 【背景技術】

【0002】

金属酸化物、金属水酸化物、またはハイドロタルサイトの一部にピリチオン金属塩を付加、または担持させる技術は公知である。例えば金属酸化物、金属水酸化物を芯として、その表面に金属ピリチオンを殻として形成させる技術、およびこの複合物を含有する殺生物組成物が知られており(特許文献1)、また合成ハイドロタルサイト類化合物にピリチオン化合物を担持させる技術、および抗微生物剤としての用途も知られている(特許文献2)。しかしこれらの技術では、金属酸化物、金属水酸化物、またはハイドロタルサイトに付加、または担持されている金属ピリチオンは金属酸化物、金属水酸化物、またはハイドロタルサイトに対してわずか10重量%程度にすぎず、ピリチオン金属塩の持つ生物活性が十分に生かされていない。

【特許文献1】特表2002-521339号公報

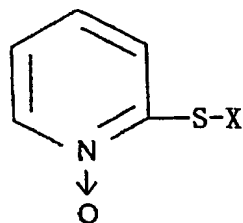
【特許文献2】特開平10-182315号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来実用されてきた亜鉛、銅、ナトリウム等の各ピリチオン金属塩は、次に示す構造式を有する化合物であり、それぞれの用途においてその性能が評価されている化合物ではあるが、それぞれにおいて大きな欠点を有している。



(式中、Xは1/2Zn、1/2Cu、Na等の金属を示す。)

例えば、シャンプー、ヘアリンス等のヘアケア製品のふけ防止剤として用いられる亜鉛ピリチオンは眼粘膜刺激性があるので、例えばシャンプー液の場合日本においては通常その濃度は1重量%以下に抑えられている。

【0004】

船底塗料、魚網防汚剤等の水中防汚剤として用いられる銅ピリチオンは、亜鉛ピリチオンに比べ、魚貝類に対する毒性や、作業中の粉立ちによる作業員への吸入毒性が問題である。一方同用途の亜鉛ピリチオンは、銅ピリチオンに比べ、亜酸化銅が配合された塗料系で、塗料のゲル化を起こしやすく、また海水への溶解度が高い分、防汚効果の持続性に劣るという欠点がある。

プラスチック製品の防黴剤として用いられる亜鉛ピリチオンは、樹脂の加工温度である200℃以上で褐変し、240℃近辺で分解するという欠点がある。さらに金属加工液、工業用水、エマルジョン、水懸濁液の防菌防黴剤として用いられる亜鉛またはナトリウムピリチオンには、液中に含まれる微量の鉄イオンとの反応によって液が紫色、または黒色に着色する問題があり、さらに作業中の作業者に対する皮膚刺激性の問題もある。

外皮用抗菌剤として用いられる亜鉛ピリチオンには、皮膚刺激性の問題がある。

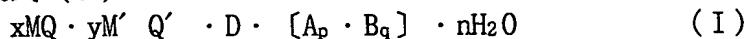
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに次の一般式(I)で示されるピリチオン複合体が従来の亜鉛、銅、ナトリウムピリチオンが有していた上記課題をことごとく解決することを見出した。この本発明のピリチオン複合体は、金属酸化物、金属水酸化物、またはハイドロタルサイトへの一部分の付加物でなく、一定の化学構造を有する均一な分子化合物である点で、従来の付加物とは基本的に異なるものである。

すなわち本発明は、

(1) 一般式 (I)



(式中Mは2価金属、M'は3価金属、Qは1個の酸素または2個の水酸基、Q'は3/2個の酸素または3個の水酸基、x、y、p、qおよびnはそれぞれ $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$ を満足する0または正数(ただしxとyは同時に0ではない。))を表し、Dは $x \neq 0$ のとき $M(Py)_{2-p-2q}$ を、 $x = 0$ のとき $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$ を、Pyは2-ピリジルチオ-N-オキサイド基を、AはPy以外の1価アニオン又は不存在を、Bは2価アニオン又は不存在を表す。)で示されるピリチオン複合体、

(2) 一般式 (I) において、MがZnまたはCuから選ばれた少なくとも1種の2価金属、M'がAlおよびFeから選ばれた少なくとも1種の3価の金属、AがCl、NO<sub>3</sub>から選ばれた少なくとも1種の1価アニオンまたは不存在を、BがCO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>から選ばれた少なくとも1種の2価アニオンまたは不存在を、x、y、p、q、n、Q、Q'及びDは前記と同義である(1)記載のピリチオン複合体、

(3) 一般式 (I) において、Mが亜鉛、Qが1個の酸素または2個の水酸基、Dが亜鉛ピリチオン、 $y = 0$ であり、x、p、q、n、A及びBは前記と同義である(1)記載のピリチオン複合体、

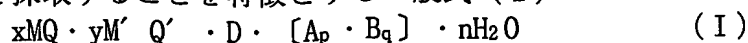
(4) 一般式 (I) において、Mが亜鉛、Qが1個の酸素、Dが亜鉛ピリチオン、 $y = 0$ 、 $p + 2q = 0$ 、A及びBは不存在であり、x、nは前記と同義である(1)記載のピリチオン複合体、

(5) アルカリピリチオン水溶液に対してそれぞれ当モル以上の水酸化アルカリ水溶液及び2価または3価金属の可溶性塩の水溶液を加えて反応させ、必要によりpHを7~11に調整して熟成し、析出物を採取することを特徴とする一般式 (I)



(式中Mは2価金属、M'は3価金属、Qは1個の酸素または2個の水酸基、Q'は3/2個の酸素または3個の水酸基、x、y、p、qおよびnはそれぞれ $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$ を満足する0または正数(ただしxとyは同時に0ではない。))を表し、Dは $x \neq 0$ のとき $M(Py)_{2-p-2q}$ を、 $x = 0$ のとき $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$ を、Pyは2-ピリジルチオ-N-オキサイド基を、AはPy以外の1価アニオン又は不存在を、Bは2価アニオン又は不存在を表す。)で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$ かつ $y = 0$ であるときのピリチオン複合体の製造方法、

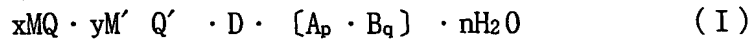
(6) アルカリピリチオン水溶液に対してそれぞれ当モル以上の水酸化アルカリ水溶液及び2価または3価金属の可溶性塩の水溶液を加えた後、pHを8~10に調整して反応させ、析出物を採取することを特徴とする一般式 (I)



(式中Mは2価金属、M'は3価金属、Qは1個の酸素または2個の水酸基、Q'は3/2個

の酸素または 3 個の水酸基、 $x$ 、 $y$ 、 $p$ 、 $q$ および $n$ はそれぞれ  $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する 0 または正数 (ただし  $x$  と  $y$  は同時に 0 ではない。) を表し、 $D$  は  $x \neq 0$  のとき  $M(Py)_{2-p-2q}$  を、 $x = 0$  のとき  $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$  を、 $Py$  は 2-ピリジルチオ-N-オキサイド基を、 $A$  は  $Py$  以外の 1 価アニオン又は不存在を、 $B$  は 2 価アニオン又は不存在を表す。) で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$  かつ  $y = 0$  であるときのピリチオン複合体の製造方法、

(7) 2 価金属の水溶性塩、3 価金属の水溶性塩、及びアルカリピリチオン、必要によりピリチオン以外の 1 価アニオンおよび/または 2 価アニオンのアルカリ金属塩の水溶液を混合し、水酸化アルカリを加えて pH を 7 ~ 11 に調整するか、2 価金属の水溶性塩及び 3 価金属の水溶性塩の混合液にアルカリピリチオン、水酸化アルカリ、必要によりピリチオン以外の 1 価アニオンおよび/または 2 価アニオンのアルカリ金属塩の混合水溶液を加えて pH を 7 ~ 11 に調整するか、またはアルカリピリチオン、必要により、ピリチオン以外の 1 価アニオンおよび/または 2 価アニオンのアルカリ金属塩と水酸化アルカリの混合水溶液に 2 価金属の水溶性塩、3 価金属の水溶性塩を加えて pH 7 ~ 11 に調整し、得られた析出物を採取することを特徴とする一般式 (I)



(式中  $M$  は 2 価金属、 $M'$  は 3 価金属、 $Q$  は 1 個の酸素または 2 個の水酸基、 $Q'$  は 3/2 個の酸素または 3 個の水酸基、 $x$ 、 $y$ 、 $p$ 、 $q$  および  $n$  はそれぞれ  $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する 0 または正数 (ただし  $x$  と  $y$  は同時に 0 ではない。) を表し、 $D$  は  $x \neq 0$  のとき  $M(Py)_{2-p-2q}$  を、 $x = 0$  のとき  $M'(Py)_{3-3p/2-3q}$  を、 $Py$  は 2-ピリジルチオ-N-オキサイド基を、 $A$  は  $Py$  以外の 1 価アニオン又は不存在を、 $B$  は 2 価アニオン又は不存在を表す。) で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$  かつ  $y \neq 0$  であるときのピリチオン複合体の製造方法、

(8) 一般式 (I) において、 $M$  が Zn または Cu から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価金属、 $M'$  が Al および Fe から選ばれた少なくとも 1 種の 3 価の金属、 $A$  が Cl、 $NO_3$  から選ばれた少なくとも 1 種の 1 価アニオンまたは不存在、 $B$  が  $CO_3$ 、 $SO_4$  から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価アニオンまたは不存在を、 $x$ 、 $y$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $n$ 、 $Q$ 、 $Q'$  及び  $D$  は前記と同義である (5) ~ (7) のいずれかに記載のピリチオン複合体の製造方法、

(9) 一般式 (I) において、 $M$  が亜鉛、 $Q$  が 1 個の酸素または 2 個の水酸基、 $D$  が亜鉛ピリチオン、 $y = 0$  であり、 $x$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $n$ 、 $A$  及び  $B$  は前記と同義である (5) ~ (7) のいずれかに記載のピリチオン複合体の製造方法、

(10) 一般式 (I) において、 $M$  が亜鉛、 $Q$  が 1 個の酸素、 $D$  が亜鉛ピリチオン、 $y = 0$ 、 $p + 2q = 0$ 、 $A$  及び  $B$  は不存在であり、 $x$ 、 $n$  は前記と同義である (5) ~ (7) のいずれかに記載のピリチオン複合体の製造方法、

(11) (1) ~ (4) のいずれかに記載のピリチオン複合体の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有するふけ防止剤、

(12) (1) ~ (4) のいずれかに記載のピリチオン複合体の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有する水中防汚剤、

(13) バインダーならびに (1) ~ (4) のいずれかに記載のピリチオン複合体の 1 種または 2 種以上、無機銅化合物または無機亜鉛化合物を有効成分として含有する水中防汚剤、

(14) バインダーがアクリル樹脂であり、無機銅化合物が亜酸化銅、ロダン銅から選ばれた少なくとも 1 種であり、無機亜鉛化合物が酸化亜鉛である (13) 記載の水中防汚剤、

(15) (1) ~ (4) のいずれかに記載のピリチオン複合体の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有する工業用防菌防黴剤、及び

(16) (1) ~ (4) のいずれかに記載のピリチオン複合体の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有する外皮用抗菌剤、である。

【0006】

本発明の上記一般式 (I) で示されるピリチオン複合体において、Mで示される 2 価金属としては、例えば、Zn、Mg、Ca、Ba、Cu、Fe等の 2 価金属が、M' で示される 3 価金属としては、例えば、Al、Fe等の 3 価金属が挙げられる。これらの金属の水溶性塩としては、どのようなものでもよいが、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩等が適当である。

アルカリピリチオンとしては、好ましくはピリチオンのナトリウム塩やカリウム塩が挙げられるが、ナトリウム塩が好ましい。

Aで示されるPy以外の 1 価アニオンとしては、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等の 1 価の無機アニオンや、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸等の一塩基性有機酸のアニオン等が、Bで示される 2 価のアニオンとしては、例えば $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_3^{2-}$ 等の 2 価の無機アニオンや、コハク酸、フタル酸、サリチル酸、マレイン酸等の二塩基性有機酸のアニオンが挙げられる。

#### 【0007】

一般式 (I) 中、x、y、p、qおよびnは、それぞれ  $0 \leq x \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、 $0 \leq p + 2q < 6/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する 0 又は正数（ただしxとyは同時に 0 ではない）を表すが、より好ましくは、x、y、p、qおよびnがそれぞれ  $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 4$ 、 $0 \leq p + 2q \leq 2/5$ 、 $0 \leq n \leq 7$  を満足する 0 又は正数（ただしxとyは同時に 0 ではない）である。

一般式 (I) で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$  かつ  $y = 0$ 、または  $x = 0$  のときのピリチオン複合体は、ピリチオンアルカリ金属塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩、好ましくはナトリウム塩に、水酸化アルカリ、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウム、好ましくは水酸化ナトリウムを加えた混合水溶液にMで示される 2 価金属水溶性塩、またはM' で示される 3 価の水溶性金属塩を加え反応させた後、必要により pH7~10、好ましくは 8~10 に調整し、 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $10 \sim 30^\circ\text{C}$  で 1~10 時間、好ましくは 3~5 時間熟成させるか、または上記水溶性金属塩を加えて反応させた後、pHを 8~10 に調整し、以降同様に操作してさらに反応させ、必要によりさらに加熱処理することにより得ることができる。

#### 【0008】

各原料の使用割合は、ピリチオンアルカリ金属塩に対し、水酸化アルカリと 2 価または 3 価金属の水溶性塩がそれぞれ等モル以上であればよく、また各原料は 0.2~5 モル濃度程度の水溶液として混合するのがよい。

一般にこのようにして得られるピリチオン複合体は、原料の配合比及び反応時の pH によって、異なった化学示性式のものが得られる。即ち 2 価または 3 価金属のピリチオン金属塩と同じ 2 価または 3 価金属の金属酸化物、金属水酸化物、塩基性金属塩等との複合体である。

さらにアルカリピリチオンと水酸化アルカリの混合水溶液に 2 価または 3 価金属の水溶性塩を滴下した後、pH調整を行うか否かによっても、異なった化学示性式のものが得られる。

#### 【0009】

例えば、上記の pH調整を 9.5 で行う場合、ナトリウムピリチオンに対する硫酸亜鉛のモル比が 1~2 で、かつ硫酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムの比が 2 のとき、およびナトリウムピリチオンに対する硫酸亜鉛のモル比が 1 で、かつ硫酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムの比が 1 のときは、主として亜鉛ピリチオンと酸化亜鉛との複合体が、ナトリウムピリチオンに対する硫酸亜鉛のモル比が 2.5 以上で、かつ硫酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムの比が 2 のときは、主として亜鉛ピリチオンと塩基性硫酸亜鉛の複合体ができる。またナトリウムピリチオンに対する硫酸亜鉛のモル比が 1 で、かつ硫酸亜鉛に対する水酸化ナトリウムの比が 2 のとき、上記の pH調整を行わない場合、また pHを 7 に調整した場合は、亜鉛ピリチオンと酸化亜鉛との複合体はできない。

#### 【0010】

一般式 (I) で示されるピリチオン複合体であって、 $x \neq 0$  かつ  $y \neq 0$  のときのピリチオン複合体は、

(1) Mで示される 2 価の金属の水溶性塩、M' で示される 3 価の金属の水溶性塩及びピリ



チオンアルカリ金属塩、必要により更にAおよび／またはBで示される1価または2価アニオンのアルカリ金属塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩の1種または2種以上の水溶液を混合し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウムのような水酸化アルカリ、好ましくは水酸化ナトリウムによりpHを7～11、好ましくは8～10に調整するか、

(2) Mで示される2価の金属の水溶性塩とM'で示される3価金属の水溶性塩の混合水溶液にピリチオンアルカリ金属塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウムのような水酸化アルカリ、好ましくは水酸化ナトリウムと、必要により更にAおよび／またはBで示される1価または2価アニオンのアルカリ金属塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩の混合水溶液を加えて、pH7～11、好ましくは8～10に調整するか、または

(3) ピリチオンアルカリ金属塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウムのような水酸化アルカリ、好ましくは水酸化ナトリウムと、必要によりAおよび／またはBで示される1価または2価アニオンのアルカリ金属塩、たとえばナトリウム塩、カリウム塩の混合水溶液に、Mで示される2価の金属の水溶性塩とM'で示される3価の金属の水溶性塩の混合水溶液を加えて、pH7～11好ましくは8～10に調整し、0～60℃、好ましくは10～30℃で、1～10時間、好ましくは1～3時間程度反応させ、得られた析出物を採取する。

#### 【0011】

上記(1)、(2)および(3)のいずれの場合も、共通して2価金属水酸化物、3価金属水酸化物と金属ピリチオンとの複合体が生成するが、(1)および(2)の操作を行う場合、一般に副生物としてピリチオン金属塩が生成し、(3)の操作を行う場合、一般に副生物として金属酸化物とピリチオン金属塩との複合体が生成する。

反応により得られた析出物は、そのまま濾取しても良いが、好ましくはそのまま90～120℃、7～25時間熱水中で処理するか、またはろ過後水洗してウェットケーキとなし、水中に移して、必要により水洗した後90～120℃、7～25時間水熱中で処理した後採取する。このようにして得られた析出物を50～60℃で約5時間乾燥すれば、吸着水を除くことができる。さらにこのものを200℃、約5時間加熱すれば、結晶水を除くことができる。

#### 【0012】

各原料の使用割合は、目的とするピリチオン複合体の組成比に対応する割合で使用すればよく、また各原料0.2～5モル濃度程度の水溶液として混合するのがよい。

本発明の一般式(I)で示されるピリチオン複合体は、QまたはQ'を除くアニオンの40%以上、好ましくは80%以上がピリチオンにより置換されたものである。

本発明の一般式(I)で示されるピリチオン複合体は、ピリチオン金属塩に特有な異種金属間のカチオン交換反応を容易に起こさない。このことは実施例5で示したとおり、一般式(I)で示される実施例化合物の水懸濁液が、亜鉛ピリチオンの水懸濁液で見られるような鉄(II)イオンを加えたときの紫色～黒色への着色を示さないことにより証明された。

#### 【0013】

このように本発明の一般式(I)で示されるピリチオン複合体は一定の化学式で示される複合体であり、また実施例5及び13で示されるように化学的に安定な化合物であるので、これを使用することによって上記課題に含まれる亜鉛ピリチオン配合船底塗料のゲル化問題、金属加工液、工業用水、エマルジョン、水懸濁液に用いられる亜鉛、ナトリウム各ピリチオンの鉄イオンによる着色問題を一挙に解決することができる。さらに本発明の一般式(I)で示されるピリチオン複合体は、水に対して難溶性であり、亜鉛ピリチオンに比べ、水に対する溶解度が低いため、船底塗料に配合されたとき、より長期の防汚効果を維持することができる。またこれらのピリチオン複合体の融点は、260℃以上であり、エンジニアリング樹脂を含め殆ど樹脂加工温度に耐えられることから、プラスチック製品に配合しても熱安定性に問題はない。

上記合成法で得られた本発明の上記一般式(I)で示されるピリチオン複合体は、ピリ

チオン金属塩の親油性を低くする結果、眼粘膜刺激性、皮膚刺激性、吸入毒性等の毒性を低減させることができる。事実、実施例 17 に示す家兎に対する眼粘膜刺激性試験結果では、3 重量%の水懸濁液を点眼しても全く刺激性が認められなかった。一方亜鉛ピリチオンは 1.5 重量%水懸濁液の点眼で刺激性が認められている。このことは、本発明のピリチオン複合体がシャンプー液中に 3 重量%まで配合可能であること、また本発明のピリチオン複合体を使用することによって、銅ピリチオンの作業時における吸入毒性問題の解決、亜鉛ピリチオン、ナトリウムピリチオン配合製剤の作業・取り扱い時や同製剤添加製品の適用時における皮膚刺激性問題を解決しうる可能性を示している。さらに魚貝類に対して比較的強い毒性を示す銅ピリチオン、亜鉛ピリチオンに比べ、本発明のピリチオン複合体は魚貝類に対する毒性が低い。

#### 【0014】

本発明の一般式(I)で示されるピリチオン複合体は、従来の亜鉛ピリチオンに代えて、上述した如くシャンプー、ヘアリンス等のヘアケア製品に配合されるふけ防止剤としてより安全に使用される。液状シャンプーには 0.5~5 重量%、好ましくは 1~3 重量%の濃度、クリーム状シャンプーにはその 1~2 倍の濃度、ヘアリンスには 0.1~1 重量%、好ましくは 0.2~0.6 重量%の濃度に配合される。

またシャンプーの基剤としては例えばラウリルサルフェート、エトキシラウリルサルフェート、アルキルアリアルスルホネートの各ナトリウム塩、トリエタノールアミン塩、アンモニウム塩等のアニオン系、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのようなノニオン系界面活性剤が用いられ、それに加えて精製水、泡形成剤、香料、着色料、増粘剤、防腐剤が、また訴求ポイントを付加するために種々の薬効成分、機能性成分が使用される。

#### 【0015】

上記一般式(I)で示されるピリチオン複合体は、上述したごとく従来の亜鉛ピリチオン、銅ピリチオンに代えて、船底塗料、魚網防汚剤に使用される水中防汚剤として有利に使用される。船底塗料には 0.1~15 重量%、好ましくは 1~10 重量%の濃度、魚網防汚剤には 0.1~10 重量%、好ましくは 1~7 重量%の濃度に配合される。

船底塗料のバインダーとしては、例えばアクリル樹脂、ビニル樹脂、塩化ゴムが使用されるが、特にアクリル樹脂については自己研磨性を付与するために一部のアクリル酸基に有機珪素基や亜鉛または銅を仲介した有機酸基を結合させ、加水分解によって徐々に樹脂が水可溶性になるような型のものが脚光を浴びている。

防汚剤としてのピリチオン類は、藻類には有効だが、フジツボ他動物系付着生物には必ずしも有効ではない。そのため通常亜酸化銅、ロダン銅等の銅化合物と組み合わせて使用される。本発明のピリチオン複合体を従来使用されてきた亜鉛ピリチオン、銅ピリチオンと併用して使うこともできる。この併用によって、上述したような亜鉛ピリチオンの海水への溶出が速い欠点、および塗料化の際のゲル化が起こりやすい欠点、銅ピリチオンの魚貝類への毒性の問題が改善される。特に本発明のピリチオン複合体は、海水に対して難溶性なので、初期溶出の不足を補うため、亜鉛ピリチオンと併用すると好ましい場合がある。また相補的、相乗的効果を得るために亜酸化銅、ロダン銅等の銅化合物以外の防汚有効成分、例えば酸化亜鉛、ジチオカルバミン酸化合物の重金属塩、チウラムジスルフィッド化合物、4,5-ジクロロ-N-オクチル-1,2-イソチアゾリン-3-オン(ローム・アンド・ハース社「シーナイン」)、トリフェニルボランピリジン塩、トリアジン系化合物「イルガロール 1051」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社)等と組み合わせて用いてもよい。さらに塗料処方必須成分としてキシレンのような溶媒が使用され、着色顔料、体質顔料を用いて、適当なPVC(顔料容積濃度)に調整される。さらに所望により上記銅化合物の溶出調節、塗膜性改良のためロジンの他、粘度調整剤、沈降防止剤、たれ防止剤等を用いてもよい。

#### 【0016】

特筆すべきは、本発明の上記一般式(I)で示されるピリチオン複合体がプレジャーボート用の船底防汚塗料有効成分として好適であることである。化学的安定性のゆえに亜鉛

ピリチオンのような電食へのおそれがない。また、たとえばMがZn（亜鉛）のときのピリチオン複合体は白色粉末であるためプレジャー用に相應しい鮮明な色に塗装することが可能である。一方、銅ピリチオンは、濃緑色の粉末であるためそのような鮮やかな色には仕上げ難い。

魚網防汚剤には、必須成分であるアクリル樹脂のようなバインダー、キシレンのような溶媒、および動物系付着生物に有効な銅粉、亜酸化銅、トリフェニルボラン化合物、酸化亜鉛、ヒドロ虫に対して特に有効なジチオカルバミン酸重金属塩化合物と組み合わせて用いることができる。さらにモノニルポリサルファイドのような溶出調整・効力増進剤と併用してもよい。

#### 【0017】

本発明の上記一般式（I）で示されるピリチオン複合体は、従来の亜鉛ピリチオンに代わる防菌防黴剤として病院・家屋の内装材、事務用品、トイレ用品、台所用品、家庭用品等のプラスチック製品に0.1～5重量%配合される。また従来の亜鉛ピリチオン、ナトリウムピリチオンに代わる防菌防黴剤として金属加工液、工業用水、エマルジョン、水懸濁液に有利に配合される。これらの目的の場合、本発明のピリチオン複合体は、一般に分散剤、増粘剤、必要により消泡剤を含む5～20重量%水懸濁液に製剤化して用いられるが、用途、目的によって原体換算で0.01～0.5重量%の濃度になるように上記水系または水を含む製品に適用される。

金属加工液には切削液、圧延液、潤滑液等が、工業用水には冷却塔用循環水、製紙用白水等が、エマルジョンには原料用高分子エマルジョン、エマルジョン塗料、接着剤等が、水懸濁液には掘削液、コーティングカラー等が含まれる。これらの水系または水を含む製品には、用水・原料水、製品原材料、作業環境、使用設備・機器から細菌や酵母、カビが侵入し、水系または水を含む製品中の栄養物が微生物に食される結果、微生物の増殖によって腐敗臭の発生、変色、腐食、スライムの形成、エマルジョンの破壊等の障害をもたらす。

#### 【0018】

本発明のピリチオン複合体を水系又は水を含む製品に用いるときは、他の工業用防菌防黴剤と組み合わせて使用してもよい。一般にピリチオン化合物は、広い抗菌スペクトルを有する化合物であるが、比較的シュドモナス属菌に対して効果が弱く、シュドモナス属菌に対して強い効力を有する5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンやホルムアルデヒド放出型のプロノポール、1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン等と組み合わせて使用すると効果的である。また、防腐剤として汎用されているイソチアゾロン系化合物、例えば1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンは、皮膚刺激性が強い化合物で、その製剤は作業上注意を要するが、本発明のピリチオン複合体と組み合わせて使用することにより、皮膚刺激性を著しく軽減することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

本発明の一般式（I）で示されるピリチオン複合体は、従来の亜鉛ピリチオンに代わる外皮用抗菌剤として、タルクまたはロジン等のパウダー、エアゾールスプレーに0.5～5.0重量%配合して用いられる。特に靴のなかの防菌、消臭に効果的である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 【実施例1】

#### 【0021】

#### 化合物の合成（1）

ナトリウムピリチオン1モル水溶液41.5mLと水酸化ナトリウムNaOH2モル水溶液50mLを合わせて300mL三角フラスコに入れ、20℃に保って硫酸亜鉛 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ の1

2. 0g (ナトリウムピリチオンと当モル量) を含む水溶液 120mL を 70 分滴下したところ、白濁を生じた (pH 値 11 以上)。この液に濃塩酸 5mL を加えて pH を 9.5 に調整し、さらに 1 時間攪拌した後、90~100℃ に昇温し、24 時間攪拌を続けた。冷却後反応液を No. 2 ろ紙でろ過し、得られた固体をさらに 100mL の水を含む 200mL のビーカー中に戻してデカンテーションにより水洗浄した。この水洗浄を 3 度繰り返し、No. 2 ろ紙でろ過して得られた固体を 50℃ で 5 時間乾燥し、粉碎して 7.4g の白色粉末を得た。

。なお、ろ液および洗浄液からのナトリウムピリチオンを含む回収液に硫酸鉄 (II) の粉末を加え、析出した鉄ピリチオンの沈殿物を濾取して、結晶を回収した (0.13g)。

#### 【実施例 2】

##### 【0022】

#### 化合物の合成 (2)

実施例 1 の加熱処理 (90~100℃) を省略し、そのかわり 20℃ での攪拌を 4 時間実施した。また 3 回の水洗を 1 回のみとし、後は実施例 1 と同量の原料を用い同様の操作を行い、8.3g の白色粉末を得た。

なお、ろ液および洗浄液から回収したナトリウムピリチオンは鉄ピリチオンとして 0.03g 回収した。

#### 【比較例 1】

##### 【0023】

#### 化合物の合成 (3)

ナトリウムピリチオンと硫酸亜鉛のモル比を 1:0.5 に変え、水洗を 2 回にした以外、実施例 1 と同様の操作を行って、それぞれ白色粉末を得た。原料使用量、白色粉末得量、回収鉄ピリチオン量を表 1 に示した。

なおナトリウムピリチオンと水酸化ナトリウムの混合水溶液に硫酸亜鉛を滴下した後の pH 値は約 11 であった。

#### 【実施例 3】

##### 【0024】

#### 化合物の合成 (4)

ナトリウムピリチオンと硫酸亜鉛のモル比を 1:2 に変え、水洗を 2 回にした以外、実施例 1 と同様の操作を行って、それぞれ白色粉末を得た。原料使用量、白色粉末得量、回収鉄ピリチオン量を表 1 に示した。

なおナトリウムピリチオンと水酸化ナトリウムの混合水溶液に硫酸亜鉛を滴下した後の pH 値は約 7 であった。

#### 【実施例 4】

##### 【0025】

#### 化合物の合成 (5)

ナトリウムピリチオンと硫酸亜鉛のモル比を 1:3.5 に変え、水洗を 2 回にした以外、実施例 1 と同様の操作を行って、それぞれ白色粉末を得た。原料使用量、白色粉末得量、回収鉄ピリチオン量を表 1 に示した。

なおナトリウムピリチオンと水酸化ナトリウムの混合水溶液に硫酸亜鉛を滴下した後の pH 値は約 5 であった。

##### 【0026】

【表1】

	ナトリウムピリチオン (モル)	硫酸亜鉛 7 水和物 (モル)	白色粉末得量 (g)	回収鉄ピリチオン量 (g)
合成 (3)	0.0415	0.0208	6.2	0.09
(4)	同上	0.0830	11.8	0.04
(5)	同上	0.1453	21.2	0.00

## 【実施例 5】

## 【0027】

鉄イオンとの反応性 (鉄ピリチオン生成試験)

5本の試験管に精製水 10 mL をとり、それぞれに硫酸鉄 (II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  各 0.5 g を加えて溶解した。これに上記合成 (1) ~ (5) で得られた白色粉末をピリチオン含量がほぼ同量になるようそれぞれ 0.2 ~ 0.4 g 加えて、1 時間後の生成物の色相を観察した。その結果を表 2 に示す。

## 【0028】

【表 2】

	ナトリウムピリチオンと 硫酸亜鉛とのモル比	鉄 (II) イオン添加後の 生成物の色相
合成 (1)	1 : 1	淡青白色
(2)	1 : 1	淡青白色
(3)	1 : 0.5	黒色
(4)	1 : 2	淡青白色
(5)	1 : 3.5	淡青白色

## 【0029】

上表記載の如く、合成 (1)、(2)、(4)、(5) と (3) の間には明らかな色相の差異が認められ、前者が亜鉛ピリチオンと亜鉛化合物との複合体、後者が亜鉛ピリチオンによるものと推定された。ナトリウムピリチオンと硫酸亜鉛のモル比が 1 : 0.5 のとき、即ち合成 (3) では、化合物が鉄 (II) イオンによって白色から黒色に変化したことから、明らかに亜鉛ピリチオンが生成していたと考えられるが、同様にモル比が 1 : 1 のとき、即ち合成 (1) および (2) では、驚くべきことに鉄 (II) イオンによる黒変は認められず、亜鉛ピリチオンとは別の化合物、即ち亜鉛ピリチオンと亜鉛化合物との複合体が生成していたと推定された。そしてこれらの合成化合物について、IR、X線マイクロアナライザー (EPMA)、X線回折、熱分析 (示差熱および熱天秤) を用い、化学構造を解析した。合成 (1) および (2) の主成分は酸化亜鉛と亜鉛ピリチオンとの複合体、 $\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2$  (ただし Py はピリチオンアニオンを示す) の化学示性式で示され、合成 (4) の主成分は  $\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2$  (ただし Py はピリチオンアニオンを示す) と ZnO の混合物または  $2\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2$  (ただし Py はピリチオンアニオンを示す)、また合成 (5) の主成分は、基本的に塩基性硫酸亜鉛水和物と亜鉛ピリチオンの複合体であると推定された。示差熱分析 (DTA) によれば、合成 (1) のピリチオン複合体は約 270℃、亜鉛ピリチオン (和光純薬製) は約 262℃ で熱吸収を示しており、合成 (1) の化合物が亜鉛ピリチオンと酸化亜鉛との混合物でないことを示している。なお合成 (3) の化合物は推定どおり、 $\text{Zn}(\text{Py})_2$

(亜鉛ピリチオン)であることを確認した。合成(1)、(3)で得られた化合物及び亜鉛ピリチオン(和光純薬製)のX線回折チャートを図1~3に示す。

#### 【実施例6】

##### 【0030】

##### 化合物の合成(6)

ナトリウムピリチオン260.4g(1.75モル)を含む水溶液1000mLと水酸化ナトリウム152g(3.8モル)を含む水溶液1800mLを合わせて10Lのガラス反応器に入れ、20℃に保って硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の506g(1.75モル)を含む水溶液4000mLを100分かけて滴下し、白濁を生じさせた(pH値11以上)。この液に約180mLの濃塩酸を加えて滴下し、pHを9.5に調整し、さらに20℃に保って約4時間攪拌を続けた。反応液をNo. 2ろ紙でろ過し、得られた固体をさらに2000mLの精製水を含む10Lの反応器に戻してデカンテーションにより水洗浄した。この水洗浄を2度繰り返し、鉄(II)イオンでろ液が着色しなくなったのを確認後、No. 2ろ紙でろ過して得られた固体を50℃で5時間乾燥し、粉碎して344.2gの白色粉末を得た。

得られた白色粉末をX線回折分析した結果、チャートは実施例(1)で得られた化合物と同様の波形を示していた。即ち主成分は $\text{ZnO} \cdot \text{Zn(Py)}_2$  (ただしPyはピリチオンアニオンを示す)と推定した。

#### 【実施例7】

##### 【0031】

##### 化合物の合成(7)

ナトリウムピリチオン248.6g(1.67モル)を含む水溶液1000mLと水酸化ナトリウム70g(1.75モル)を含む水溶液800mLを合わせて10Lのガラス反応器に入れ、20℃に保って硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の483g(1.67モル)を含む水溶液2800mLを100分かけて滴下し、白濁を生じさせた(pH値約10)。この液に約5mLの濃塩酸を加えてpHを9.5に調整し、さらに20℃に保って約4時間攪拌を続けた。反応液をNo. 2ろ紙でろ過し、得られた固体をさらに2000mLの精製水を含む10Lの反応器に戻してデカンテーションにより水洗浄した。この水洗浄を2度繰り返し、鉄(II)イオンでろ液が着色しなくなったのを確認後、No. 2ろ紙でろ過して得られた固体を50℃で5時間乾燥し、粉碎して335.2gの白色粉末を得た。

得られた白色粉末をIR、X線マイクロアナライザー(EPMA)、X線回折、熱分析(示差熱および熱天秤)を用いて化学構造を解析し、主成分は合成(1)同様、酸化亜鉛と亜鉛ピリチオンとの複合体、 $\text{ZnO} \cdot \text{Zn(Py)}_2$ 、と推定した。本化合物のX線回折チャートを図4に示す。

#### 【実施例8】

##### 【0032】

##### 化合物の合成(8)

硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を当モルの硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に代えた以外、実施例1と同様の条件、操作を行って、暗緑色粉末6.9gを得た。濃緑色、針状結晶の銅ピリチオンとは異なる外観を呈していた。

#### 【実施例9】

##### 【0033】

##### 化合物の合成(9)

硫酸亜鉛 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1モル/Lの水溶液83mL、塩化アルミニウム $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1モル/Lの水溶液41.5mLを300mL三角フラスコに入れ、次いでナトリウムピリチオン1モル/L41.5mLを加えると白濁を生じた。水酸化ナトリウムNaOH2モル/Lの水溶液を滴下してpHを9.5に調整し、約1時間攪拌した。反応液をNo. 2ろ紙とメンブランフィルターを用いてろ過し、得られた固体をさらに50mLの水で洗って不純物を除いた後、69gのウェットケーキとして取り出した。このうち19gを取って、200mLフラスコに入れ、86mLの水を加えて90℃~100℃で24時間加熱処理して熟成した。このものを再度No. 2ろ紙とメンブランフィルターを用いて固体を分離し、乾燥した後、粉碎して

白色微粒結晶4.7gを得た。IR、元素分析、X線回折、熱分析（示差熱および熱天秤）、鉄ピリチオン生成試験（実施例5と同様の操作）の結果から、主成分は $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Zn}(\text{Py})_2$ の2成分からなる混合物であると推定された。（ただしPyはピリチオンアニオンを示す。）水はすべて精製水を用いた。

#### 【実施例10】

##### 【0034】

##### 化合物の合成（10）

実施例9の場合と比べ、次の点を変えた以外は実施例9と同じ条件で反応を行い、以後同様の操作を行った。

(i) 硫酸亜鉛、塩化アルミニウムの混合水溶液にナトリウムピリチオン水溶液を加え、白濁を生じたものに水酸化ナトリウム水溶液を滴下するところを、硫酸亜鉛、塩化アルミニウムの混合水溶液を滴下する方法に変えた。

(ii) ナトリウムピリチオン1モル/L水溶液41.5mLのうち15%の水溶液量を炭酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （無水）0.5モル/L水溶液で置き換えた。

このようにして得られたウェットケーキの量は67gであった。このうちの19gを取って、実施例9と同様の操作を行った結果、白色微粒結晶4.6gを得た。元素分析、X線回折、熱分析（示差熱および熱天秤）、鉄ピリチオン生成試験（実施例5と同様の操作）の結果から、主成分は $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Zn}(\text{Py})_{1.6}(\text{CO}_3)_{0.2} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Zn}(\text{Py})_2$ の混合物であった。（ただしPyはピリチオンアニオンを示す。）

#### 【実施例11】

##### 【0035】

##### 化合物の合成（11）

1000mLのフラスコにそれぞれナトリウムピリチオン約40%を含む水溶液（エーピーアイコーポレーション製「トミサイドS」）9.6g、水酸化ナトリウム（純度96%）6.4g/水490mLを入れ、合わせて500mLの混合水溶液を作り、水温を20℃に調整した。別にそれぞれ硫酸亜鉛7水和物14.4g、塩化アルミニウム6水和物6.1gを水に溶かした150mLの混合水溶液を作り、上記ナトリウムピリチオンと水酸化ナトリウムの混合水溶液に1時間かけて滴下し、反応させた（白濁）。さらに100mLの水を加え、pHを9.5に調整した後、20℃で1時間攪拌した後、引き続き90～100℃で24時間加熱処理し熟成した。このものをNo.2ろ紙とメンブランフィルターを用いて固液分離し、ろ紙が0.5g硫酸鉄(II)7水和物/20mL水溶液を加えても鉄ピリチオンの生成による黒変を示さなくなるまで、100mLの水で2回水戻し洗いを行った後、再度固液分離し、固体を乾燥した後、粉碎して白色微粒結晶7.8gを得た。元素分析、X線回折、熱分析（示差熱および熱天秤）、鉄ピリチオン生成試験（実施例5と同様の操作）から、主成分は $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2$ の混合物であると推定された。（ただしPyはピリチオンアニオンを示す。）水はすべて精製水を用いた。

#### 【実施例12】

##### 【0036】

##### 化合物の合成（12）

5Lのフラスコにナトリウムピリチオン1モル/L水溶液415mLと水酸化ナトリウム2モル/L水溶液1300mLを入れて混合し、20℃に保った。これに硫酸亜鉛7水和物 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、239gと塩化アルミニウム6水和物 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、100gを加えて1200mLとした混合水溶液を90分かけて滴下し、濃塩酸でpHを9.5に調整して、1時間攪拌を行った。さらに90～100℃で24時間攪拌後、冷却して反応液をろ過した。得られたケーキ状固体を100mLの水で洗った後、1000mL×4回水戻し洗いを行い、ろ別した固体を50℃で5時間乾燥した後粉碎して、147.3gの白色粉末を得た。元素分析、X線回折、熱分析（示差熱および熱天秤）、鉄ピリチオン生成試験から、主成分は $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{Py})_2$ の混合物であると推定された。（ただしPyはピリチオンアニオンを示す。）水はすべて精製水を用いた。

#### 【実施例13】

## 【0037】

## DMSO中での安定性

実施例6、7、12の化合物及び亜鉛ピリチオンについて、ジメチルスルホキシド（DMSO）中での安定性を調べた。これら4化合物のそれぞれ2gを10gDMSOに加え、1日実験室内に常温で放置し、ろ過後のろ液の着色を調べた。そしてろ過残をさらにもう一度10gDMSOに加えて同様の操作を行った。その結果亜鉛ピリチオンの第1回のろ液は茶褐色、第2回のろ液は黄褐色の外観を呈したのに対し、実施例6及び7の化合物は第1回のろ液ではかすかな黄色の着色が認められたが、第2回のろ液には着色は認められなかった。また実施例12の化合物については、第1回、第2回ともろ液の着色は全く認められなかった。これから本発明のピリチオン複合体は、DMSOのような極性溶媒中で安定であり、同時に複合体が容易に亜鉛ピリチオンに分解しないことを示している。

なお、第1回のろ過残は4化合物とも大差なく、亜鉛ピリチオンが1.31g、実施例6及び7の化合物がそれぞれ1.34g、実施例12の化合物が1.36gであった。

## 【実施例14】

## 【0038】

## 抗菌活性(1)

上記実施例2及び7で得られた化合物について亜鉛ピリチオンとの比較抗菌試験を行った。

上記3種の化合物を減圧下150℃で10分加熱した。その0.1～100mgを滅菌したブイヨン培地（肉エキス5.0g、ペプトン15.0g、食塩5.0g、リン酸一水素カリウム5.0g/L、pH7.0、日水製薬株式会社）100mLに添加し、1、2.5、5、10、25、50、100、250、500、1000mg/Lとなるよう調整した。試験菌株（大腸菌：Escherichia coli IF03972）および枯草菌：Bacillus subtilis IF03215）をそれぞれ1.7×10<sup>6</sup>の6乗個/mLになるよう各培地に接種して28℃で24時間振とう培養し、菌の生育を調べた。その結果、菌の生育を阻止する最小試料濃度は、表3に示す通りであった。

## 【0039】

## 【表3】

	大腸菌 (mg/L)	枯草菌 (mg/L)
実施例2化合物	5	2.5
実施例7化合物	2.5	2.5
対照：亜鉛ピリチオン	5	2.5

## 【実施例15】

## 【0040】

## 抗菌活性(2)

試験菌株として大腸菌：Escherichia coli IF03972および枯草菌：Bacillus subtilis IF03215を用いて、実施例14と同様にして、実施例1および12の化合物について亜鉛ピリチオンとの比較抗菌試験を行った。表4に結果を示す。

## 【0041】



【表 4】

	大腸菌 (mg/L)	枯草菌 (mg/L)
実施例 1 化合物	5	2.5
実施例 12 化合物	5	5
対照: 亜鉛ピリチオン	2.5	1

## 【実施例 16】

【0042】

## 殺藻性

上記実施例 1 及び 11 で得られたピリチオン複合体の殺藻性試験を行った。試料を減圧下 150℃ で 10 分加熱した。その 0.1mg、1mg、10mg を滅菌した人工海水（塩分濃度 3.5%、pH8.3）100mL に添加し、1mg/L、10mg/L、100mg/L となるよう調整した。前日和歌山県湯浅海岸で採取し、海水に入れたまま冷蔵庫に保存していたアオサを 2cm×2cm の小片に切り取り、人工海水で洗浄した後、試験液に各 3 片ずつ加え、常温、照明下で 24 時間攪拌し（60r.p.m）、アオサの色変化を観察した。その結果、実施例 1 及び 11 の化合物ともアオサの一部が明緑色から暗緑色に変わった試料濃度は 1mg/L、3 片とも全面が暗緑色に変わった試料濃度は 10mg/L であった。暗緑色に変わったアオサを光学顕微鏡で観察したところ、細胞の破壊が認められた。なお試料無添加の人工海水により、同様の試験を行ったアオサについては、変色が観察されなかった。

## 【実施例 17】

【0043】

## 眼粘膜刺激性

上記実施例 12 で得られた化合物を蒸留水で 3% となるように調整して被験物質とした。供試動物として雄性ニュージールランド白色種ウサギ（体重 2.5kg 前後）を用い、1 群 1 匹、2 群の構成とした。試験は、OECD ガイドライン 405 急性眼刺激性／腐食性に準拠して行い、Draize の採点法で判定して Kayらの基準で評価した。被験物質 100μL を点眼し、I 群は洗浄を行わず、II 群は点眼 4 秒後に約 150mL の微温湯で 1 分間洗浄した。被験物質の点眼前及び点眼後 1、24、48、72 時間目に、角膜、虹彩、結膜の発赤及び浮腫を肉眼的に観察するとともに、上記 72 時間目までの被毛の状態、耳・鼻の汚れ、下痢の有無等の一般状態と喫食性を観察した。その結果、点眼後の洗浄の有無にかかわらず、いずれの時点、いずれの部位においても刺激性を示す症状はまったく認められず、全項目 Draize 点はゼロであった。また一般状態の観察結果でも、特記すべき異常は認められず、健康状態は良好であった。

## 【実施例 18】

【0044】

## シャンプー液

下記組成の各成分を均一に混合してシャンプー液を得た。

ポリオキシエチレン (EO=2 モル) ラウリル	
エーテル硫酸ナトリウム	16.0%
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	6.0%
ヒドロキシエチルセルロース	0.3%
実施例 7 のピリチオン複合体	3.0%
クエン酸	微量
精製水	残部
	(pH=6.0)

このシャンプー液と市販のふけ防止剤無配合シャンプーをふけ症の 28 才の男性に 1 週

間ごと6ヶ月間交互に使用してもらったところ、明らかに上記ポリチオン複合体配合シャンプーの方が、より強くふけの生成、かゆみを抑えるとの使用後コメントを得た。

#### 【実施例19】

##### 【0045】

#### 船底防汚塗料

下記組成の各成分をプロペラ粉碎機を用いて均一に混合し、船底防汚塗料を得た。

塩化ビニル／イソブチルビニルエーテル共重合体	
(50%キシレン溶液)	10.0%
亜酸化銅	20.0%
弁柄	8.0%
実施例12のポリチオン複合体	6.0%
タルク	9.0%
ロジン(60%キシレン溶液)	25.0%
脂肪酸ポリアミドワックス(20%キシレン溶液)	2.0%
キシレン	10.0%
ソルベッソ100(エッソ株式会社)	10.0%

この船底防汚塗料の調製過程および1ヶ月後の開缶調査で、塗料の粘度変化(またはゲル化)は認められなかった。また、このようにして調製した塗料を防食処理した鋼板パネル(10cm×30cm)上に塗膜厚みが120 $\mu$ mになるように塗装し、平成13年11月末から平成14年5月末までに兵庫県相生湾で海水に6ヶ月間垂下浸漬した。浸漬後6ヶ月の本防汚塗料パネルにはまったく汚損生物の付着が認められなかったのに対し、上記組成のポリチオン複合体の代わりにタルクを追加配合した塗料を塗装したパネルには藻類の付着が認められた。

#### 【実施例20】

##### 【0046】

#### 魚網防汚剤

下記組成の各成分を均一に混合し、魚網防汚剤を得た。

ブチルアクリレート／メチルメタクリレート共重合体	
(50%キシレン溶液)	20.0%
亜酸化銅	15.0%
実施例6のポリチオン複合体	4.0%
ポリエーテルシリコンオイル	2.0%
ディスバロン4200-20	3.0%
キシレン	56.0%

ポリエチレン製無結節網(6節、400デニール、60本)を上記処方の魚網防汚剤に浸漬塗布して風乾した後、平成14年6月末から平成14年9月末までに兵庫県相生湾に浸漬した。)浸漬後3ヶ月の本剤処理網にはまったく汚損生物の付着が認められなかったのに対し、実施例6のポリチオン複合体の代わりにタルクを追加配合した魚網防汚剤を処理した網には多量のアオサの付着が認められた。なお上記処方の魚網防汚剤の保存性は良好であった。

#### 【実施例21】

##### 【0047】

#### 防菌製剤

下記組成の各成分を均一に混合し、防菌製剤を得た。

実施例7のポリチオン複合体	10.0%
デモールN(芳香族アニオン系分散剤、花王株式会社)	0.5%
カルボキシメチルセルロース	0.1%
水	残部

循環式冷却水に発生したスライムを用いて35℃で前培養したスライム液0.3mLと上記実施例14で用いたブイヨン培地9.7mLを合わせた試験液10mLに、上記防菌製剤の

有効成分（実施例 7 のピリチオン複合体）が 5 ppm、10 ppm、20 ppm になるように添加し、35℃で 8 時間振とう培養した。試験液の濁度を 660 nm の吸光度で測定した結果、10 ppm の有効成分濃度で菌の生育抑制が認められた。

【実施例 22】

【0048】

抗菌パウダー

下記組成の各成分を均一に混合し、抗菌パウダーを得た。

実施例 7 の化合物	3.0%
------------	------

タルク	97.0%
-----	-------

夏季 10 名のテニスプレイヤーに上記抗菌パウダーをテニスシューズ中に撒布しておいてもらい、プレー後の足臭をチェックしてもらった結果、全員明らかに臭いが少なくなったとのコメントを得た。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明のピリチオン複合体は、従来のピリチオン金属塩を亜鉛、銅、アルミニウム等の金属化合物との分子化合物にすることによって、ピリチオンの生物活性を失うことなく、従来のピリチオン金属塩の安全性、化学安定性、物性上の欠点または問題点をことごとく克服することに成功したものであって、ヘアケア製品に配合されるふけ防止剤、船底防汚塗料、魚網防汚剤、プラスチック製品や工業用水の防菌、防黴剤、外皮用抗菌剤等として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】 実施例 1 の化合物の X 線回折チャート

【図 2】 比較例 1 の化合物の X 線回折チャート

【図 3】 亜鉛ピリチオンの X 線回折チャート

【図 4】 実施例 7 の化合物の X 線回折チャート

【符号の説明】

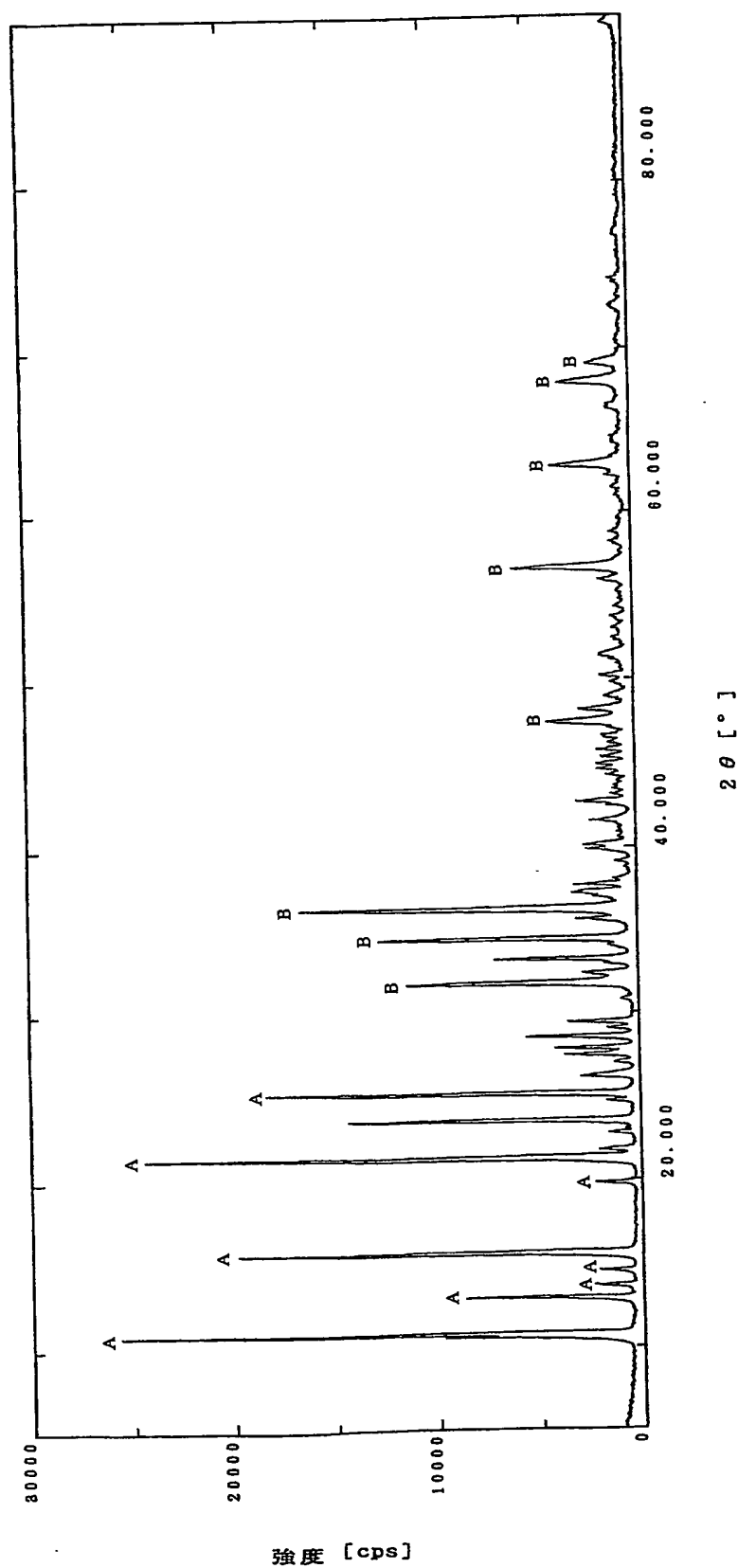
【0051】

A: 亜鉛ピリチオン

B: 酸化亜鉛

【書類名】 図面  
【図 1】

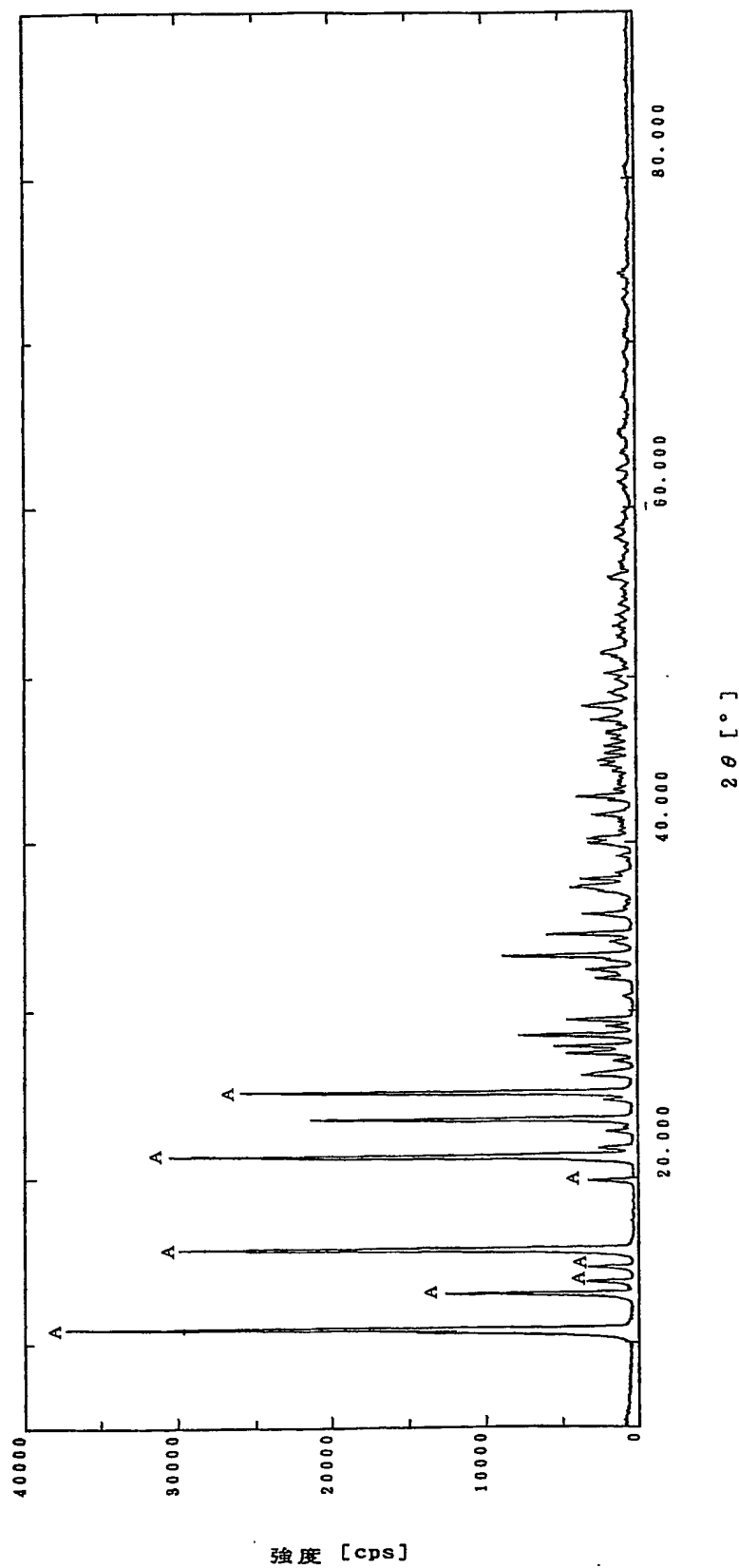
実施例 1 の化合物の X 線回折チャート



注 A : 亜鉛ピリチオン  
B : 酸化亜鉛

【図 2】

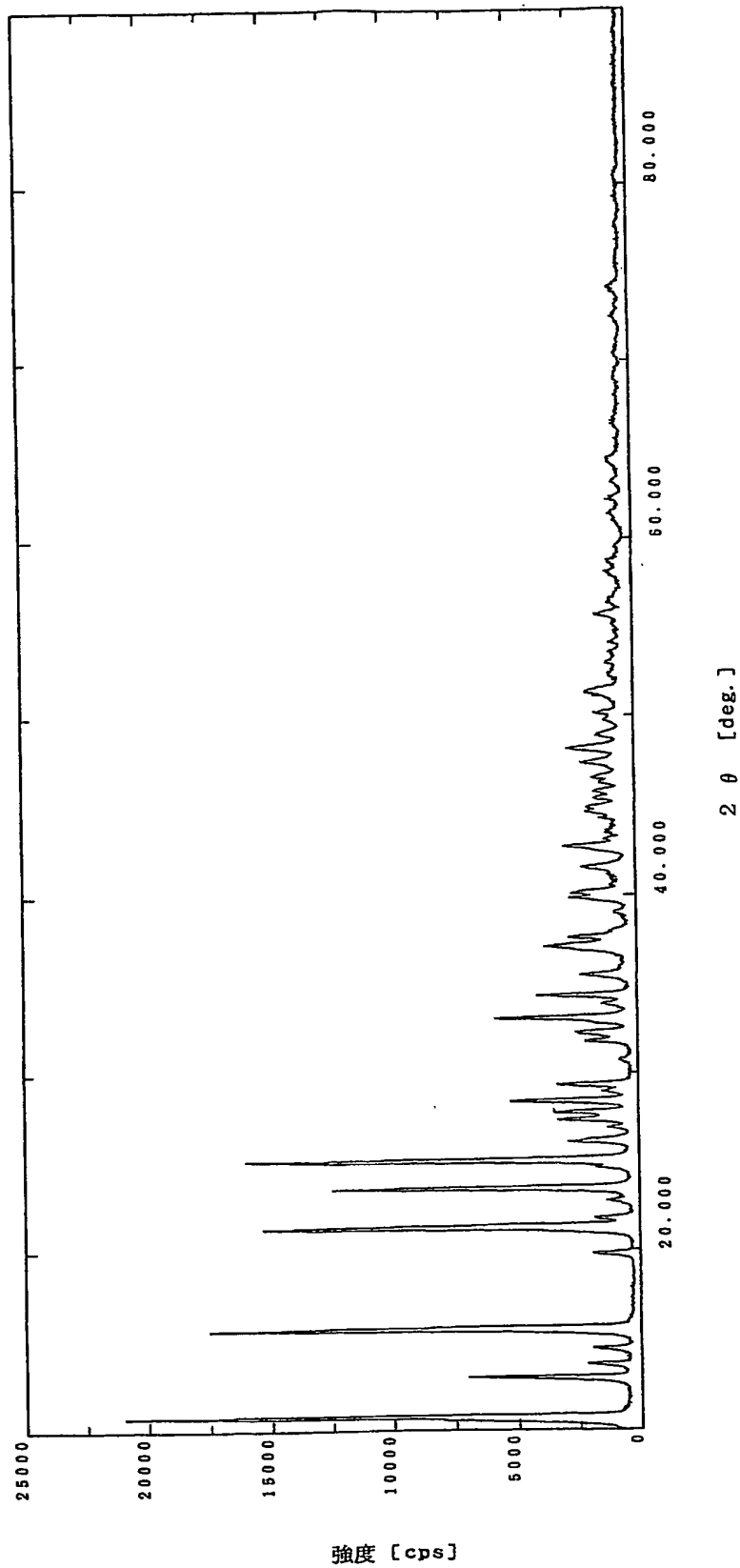
比較例 1 の化合物の X 線回折チャート



注 A: 亜鉛ピリチオン

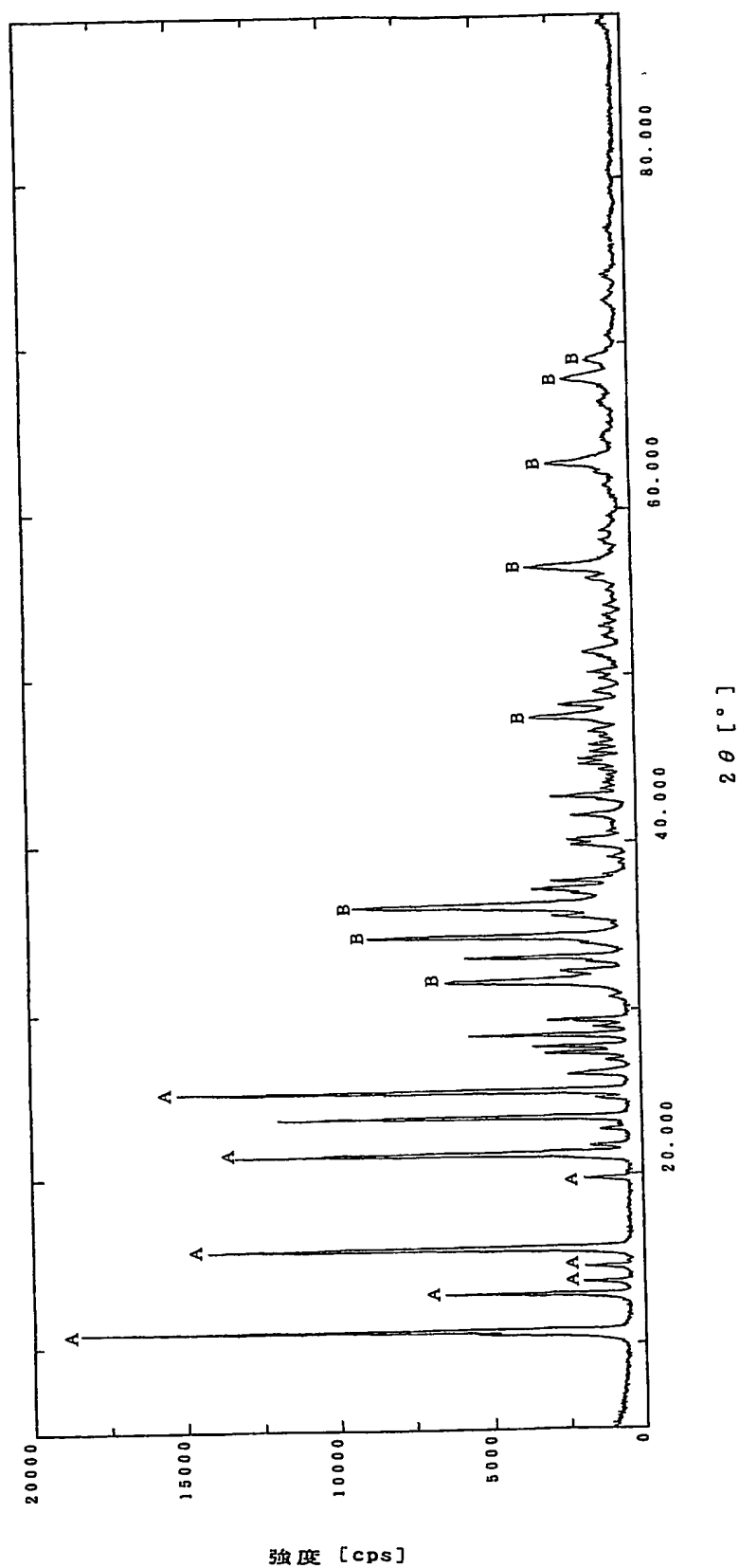
【図 3】

亜鉛ピリチオン（和光純薬製）のX線回折チャート



【図 4】

実施例 7 の化合物の X 線回折チャート



注 A : 亜鉛ピリチオン  
B : 酸化亜鉛

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】金属酸化物、金属水酸化物、またはハイドロタルサイトの一部にピリチオン金属塩を付加、または担持させる技術は公知である。しかしこれらの技術では、金属酸化物、金属水酸化物、またはハイドロタルサイトに付加、または担持されている金属ピリチオンは金属酸化物、金属水酸化物、またはハイドロタルサイトに対してわずか10重量%程度にすぎず、ピリチオン金属塩の持つ生物活性が十分に生かされていない。

【解決手段】本発明のピリチオン複合体は、従来のピリチオン金属塩を亜鉛、銅、アルミニウム等の金属化合物との分子化合物にすることによって、ピリチオンの生物活性を失うことなく、従来のピリチオン金属塩の安全性、化学安定性、物性上の欠点または問題点をことごとく克服することに成功したものである。

【選択図】なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-364295
受付番号	50301765128
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年10月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年10月24日
-------	-------------

特願 2003-364295

出願人履歴情報

識別番号

[502220115]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

2002年 6月19日  
新規登録  
大阪府堺市槇塚台2丁37番3号  
有限会社 ワイエイチエス

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**